

廃棄物からの水素・メタン二段発酵プロセスの事業化に向けて Practical Application of Hydrogen-Methane Two-Stage Fermentation Process from Organic Wastes

西尾 尚道*, 中島田 豊
NAOMICHI NISHIO and YUTAKA NAKASHIMADA

広島大学大学院先端物質科学研究科分子生命機能科学専攻 〒739-8530 東広島市鏡山 1-3-1

*TEL:082-424-7760 FAX:082-424-7048

*E-mail: nnishio@hiroshima-u.ac.jp

Department of Molecular Biotechnology, Graduate School of Advanced Sciences of Matter,
Hiroshima University, 1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8530, Japan

キーワード: 水素発酵, メタン発酵, アンモニア発酵, 二段発酵, *Enterobacter aerogenes*

Key words: hydrogen fermentation, methane fermentation, ammonia fermentation, two-stage process, *Enterobacter aerogenes*

(原稿受付 2009 年 9 月 28 日 / 原稿受理 2009 年 10 月 22 日)

1. はじめに

現在, 世界的に石油・天然ガスに代わるクリーンな代替エネルギーとして水素が脚光を浴びている。水素エネルギーは, 1) 水素は燃焼しても水になるだけで CO_2 を発生しない, 2) 水素の燃焼熱は 68.3 kcal/mol とプロパンの 530 kcal/mol と比較すると小さいが, 空気と混合した際の燃焼熱は 0.87 kcal/mol となり, プロパンの 0.91 kcal/mol と大差ない, 3) 太陽エネルギーを利用して, 水から無尽蔵に再生可能である, また, 有機廃棄物からも生産可能である, など優れた点が多い。近年では, 大幅な性能向上により水素を直接の基質とする家庭用燃料電池が実用化段階に達しつつあるとともに, 燃料電池自動車の開発も鋭意進められている。

現在の水素製造方法はメタノールや天然ガス等の化石燃料由来が主であり, 改質器により CO , CO_2 , 及び水素からなる合成ガスを生成, シフト反応により触媒を被毒させる CO を完全に CO_2 と H_2 に変換後, CO_2 を除去することにより水素が得られる。将来的には化石燃料ではなく再生可能なバイオマス由来水素の利用が期待されている。木材など含水率の低いバイオマスは, 従来の水蒸気改質法を用いて水素ガスが得られる。一方, 有機排水などの高含水率バイオマスでは, 超臨界水ガス化による水素ガス生産法も検討されているが, 微生物機能を活用した水素生産に関する研究も著しく進展している。本総説では, 著者らがこれまでに行ってきた微生物による発酵水素生産法の現状を概説するとともに, 水素生産後に残存する有機物からさらにメタンとしてエネルギーを回収する水素・メタン二段発酵法による高速・高効率バイオガスの製造方法について紹介する。あわせて, 水素生産の観点から, バイオディーゼル廃水の水素・エタノール発酵および乾式アンモニア・メタン二段発酵処理についても紹介したい。

2. 廃棄物からの水素・メタン二段発酵プロセス

2.1. 水素発酵のポテンシャル

図 1 に示すようにメタン発酵エコシステムは加水分解菌群, 有機酸発酵菌群, 水素生成・酢酸生成菌群およびメタン生成菌群からなる複雑な複合微生物系を形成しており, 水素も生成しているが, 通常はメタンへ変換されている。一方, 水素は次世代のクリーンエネルギーとして脚光を浴びている。

そこで, 水素発酵のポテンシャルを知るため, 水素発酵菌の探索を行った。単離細菌, *Enterobacter aerogenes* HU 101¹⁾ は水素阻害を受けない事, 各種糖類を利用できる事, 生成速度が高い事等の利点を有している。また, 本菌はフロック形成能が高く, UASB リアクターで容易に生産速度を向上できる。図 2 に示したように, 変異株 AY-2¹⁾ では連続培養の希釈率は, 0.9 h^{-1} とメタン発酵に比べて非常に高く (処理時間として 1 時間), 生産性を約 60 mM/日 と飛躍的に向上できた²⁾。この事は, 高速水素発酵は可能であり, 嫌気処理系, つまりメタン発酵に導入できることを意味する。

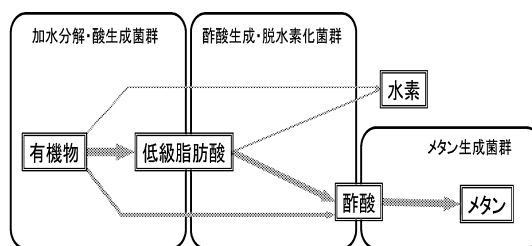


図 1. メタン発酵エコシステム

2.2. 水素・メタン二段発酵プロセス

実際の嫌気処理分野への利用を考えたい。水素・メタン二段発酵を提唱している。つまり、廃棄有機物から前段の発酵槽で直接水素を得、燃料電池で電力変換できる。後段のメタン発酵槽で生成するメタンは二発酵槽の保温に利用する。当然二槽を必要とするので、一見無駄のように思えるが水素発酵はメタン発酵よりも格段に高速であり、可溶化も促進するので、結果的には処理槽の大幅な小型化が図れる。

食品廃棄物のモデルとして、パン廃棄物の（国内で年間10万トン排出）の水素発酵を示す（図3）。24時間で可溶化率91%，水素240 mM，水素収率2.4 mmol/廃棄パンを得た³⁻⁵。可溶化液は良好なUASBメタン発酵液となる。

図4に示したように、2.67トン/日の廃棄パンを嫌気処理するのに、約30 m³の水素発酵槽及び60 m³のUASBメタン発酵槽を要し、3日で水素145 Nm³/日の水素及び514 Nm³/日のメタンを得ることが可能と見積もられた^{3,5}。

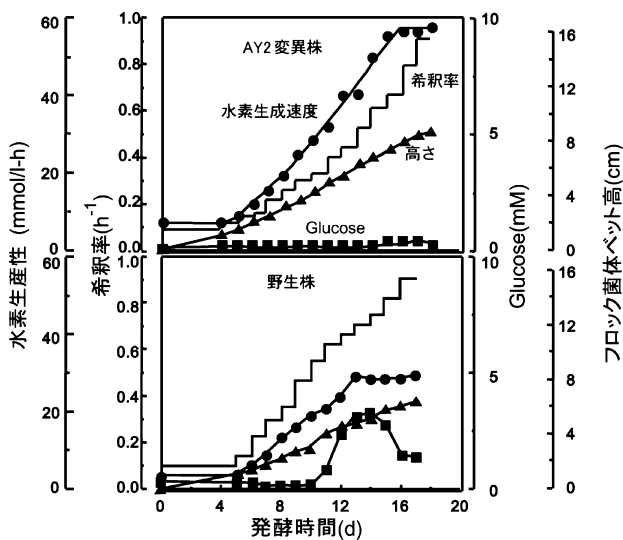


図2. *E. aerogenes* の水素発酵

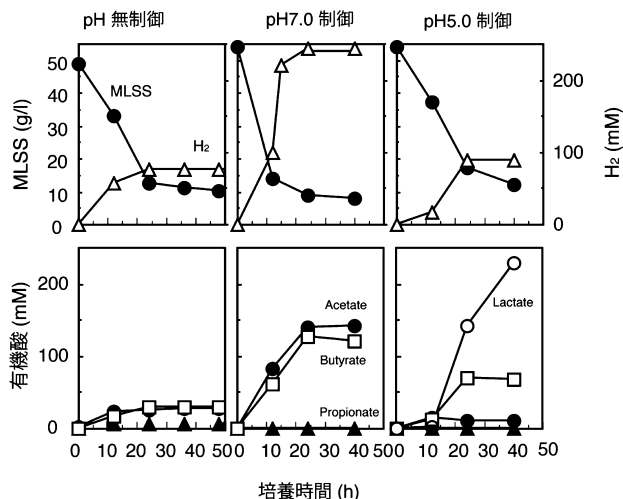


図3. パン廃棄物の水素発酵

2.3. 水素・メタン二段発酵プロセスの事業化

環境省地球温暖化対策技術開発事業（平成19-21年度、食品廃棄物のバイオ水素化・バイオガス化に関する技術開発）で、実用化に向けて努力している。図5は現在、世界最大の5 m³の水素発酵槽であり、廃棄パン及び食品残渣（レストラン残渣）を用いている。

3. バイオディーゼル廃水の水素・エタノール発酵処理

バイオマスからのバイオディーゼル生産もヨーロッパを中心に盛んになされているが、さらに盛んになれば副産物のグリセロール廃水も飛躍的に増大し、新たな環境問題となる。前述の水素発酵に高いポテンシャルを持っていた *E. aerogenes* の最良基質はグリセロールである⁶。そこで、グリセロール廃水を用いて *E. aerogenes* による水素発酵を行った。まず、回分処理結果を示す。バイオディーゼル廃液中のグリセロール濃度は400 g/lと余りにも高いため、10 g/lとなるよう水で希釈し処理したが、48 h 処理でもグリセロールの全量消費が見られなかった。しかし、酵母エキス及びトリプトンを含む複合培地で同グリセロール濃度に希釈した場合、24 h 処理で全グリセロールを消費し、水素収率0.89 mol/mol 及びエタノール収率1.0 mol/mol を得た。微生物処理では成分

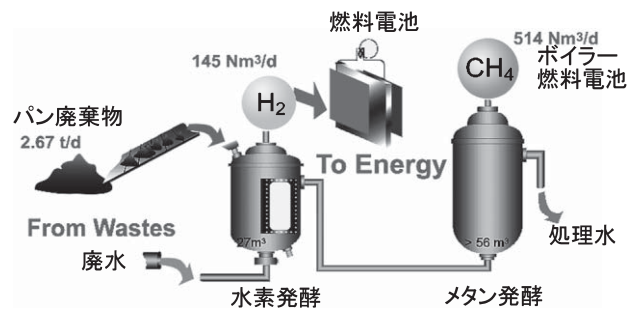


図4. パン廃棄物の水素・メタン二段発酵



図5. 水素発酵パイロットプラント (5 m³)

不足が明らかとなった。

また、グリセロール濃度を 1.7, 3.3, 20, 25 g/l に調製し、培地成分を加えて処理した場合、グリセロール濃度の増加、つまり、希釈の減少と共に水素およびエタノール収率が減少し、乳酸が増加した。さらに、塩分（バイオディーゼル製造時 KOH 使用）の阻害効果が予想された。実際、食塩の影響を調べてみると、試薬レベルのグリセロールを用いた場合には 1%食塩添加でも水素生産が見られなかったのに対し、廃液では 0.5%食塩添加で水素生成の減少が見られた。次に、グリセロール濃度 10 g/l に調製したグリセロール廃水含有培地での連続自己凝集能を利用した微生物凝集菌体充填リアクター（イメージは UASB メタン発酵リアクター⁷⁾）での連続処理結果は、純グリセロール培地では希釈率 1.3 h⁻¹、最大水素生産速度 80 mmol/l・h が可能であったのに対し、廃液では、希釈率 0.8 h⁻¹、最大水素生産収率 30 mmol/l・h と低い。そこで、さらに発泡練石（レンガの破片のようなもの）を微生物付着担体として用いた固定床リアクターにしたところ、希釈率 1.2 h⁻¹、最大水素生産速度 63 mmol/l・h の高速水素生産が可能となった⁸⁾（図 6）。以上の結果を模式的に図 7 に示した⁹⁾。

石油から生成される軽油の代替燃料として、今後益々

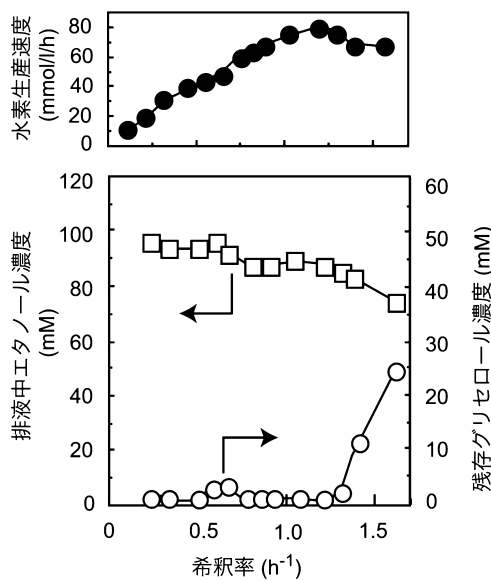


図 6. グリセロール含有バイオディーゼル廃水の *E.aerogenes* による水素・エタノール発酵

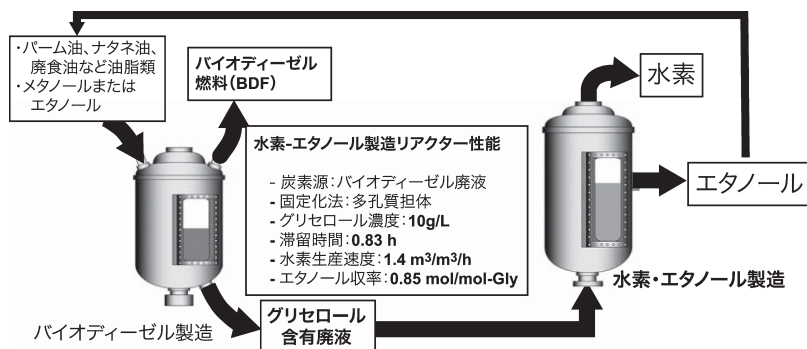


図 7. グリセロール含有バイオディーゼル廃水の *E.aerogenes* による水素・エタノール発酵のイメージ

バイオディーゼルの生産が盛んになると思われるが、その際、製法からグリセロールの副生は避けられない。グリセロールの新たな利用法を見いだすかあるいは新たな処理法を開発しておく必要がある。本研究で行った処理法は、バイオディーゼル燃料製造時に水素燃料およびエタノール燃料を得ることができる。まだまだ解決すべき問題点はあるが、早く実用化すべき技術と考えている。

4. 高窒素含有有機廃棄物の乾式アンモニア・メタン二段発酵処理プロセス

4.1. 余剰脱水汚泥の乾式アンモニア・メタン二段発酵処理プロセス発酵

国内で多量に排出されているバイオマスは家畜糞尿及び余剰汚泥であるが、これらは高窒素含有有機廃棄物であることを特徴としている。国内で乾物ベース、年間 200 万トン排出されている余剰脱水汚泥の乾式メタン発酵の実証試験も行った（広島県産学官協同プロジェクト）^{5,9,10)}。これについては独自の方式なので詳細を述べたい。有機汚泥のような高窒素含有有機物では、酸発酵過程で蛋白由来のアンモニアを必ず生成する。このアンモニアのメタン生成阻害のため、通常は濃縮汚泥（固形物濃度 = 3%程度）を用いて湿式メタン発酵処理する。あるいは脱水汚泥（固形物濃度 = 20%）を用いる乾式メタン発酵の場合は炭素含量の高い剪定枝、段ボール、古紙等を同時投入し、発生アンモニア濃度を下げて実施されているのが現状である。つまり、脱水汚泥単独の乾式メタン発酵は前例がない。実際脱水汚泥単独でメタン発酵を実施した場合、図 8 に示すように最初の回分培養では、生成アンモニアが少ないため、メタン発酵は進行する。しかし、半連続運転が進行するにつれ、アンモニア生成は順調に起るので、アンモニアがどんどん蓄積する事になり、最終的にメタン発酵は完全に停止した。そうであれば、逆にアンモニア発酵をもっと促進し、脱アンモニア汚泥を用いれば、汚泥単独でも乾式メタン発酵可能と考察した。実際脱アンモニア汚泥の乾式メタン発酵を図 9 に示す^{5,9,10)}。

図中の SRT は脱水汚泥の滞留時間である。つまり、実験室規模では脱アンモニア汚泥を使えば、乾式条件でも SRT14 日で運転可能な事を示している。ちなみに汚泥の湿式メタン発酵の処理時間、滞留時間は平均で 30 日である。ベンチプラント（100 kg/日処理規模）でも

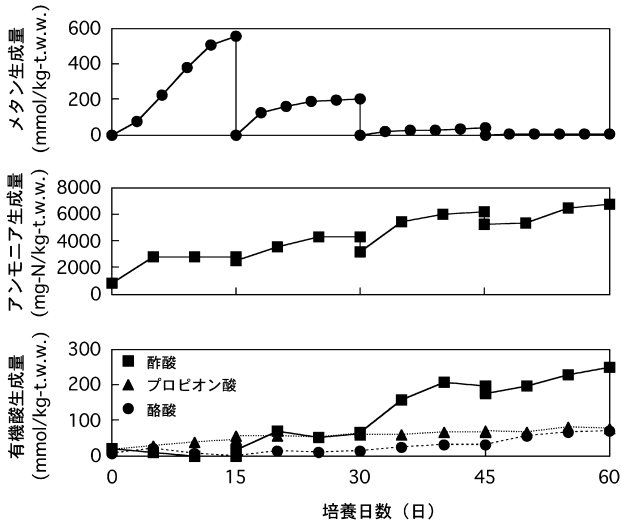


図 8. 余剰脱水汚泥の乾式半連続メタン発酵

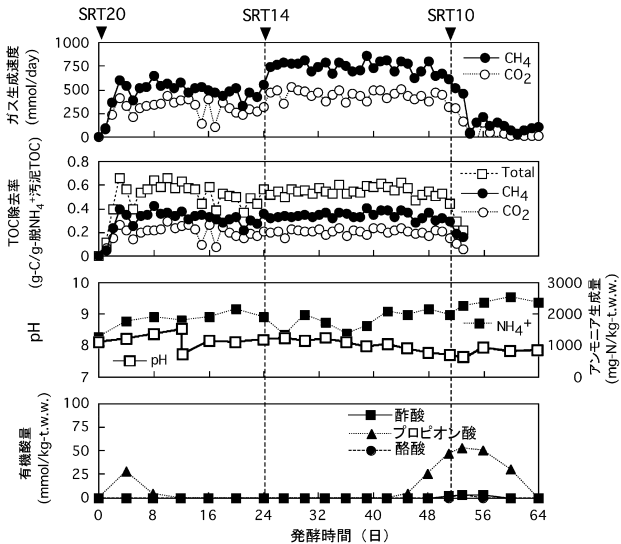


図 9. 乾式アンモニア生成・脱アンモニア汚泥の乾式メタン発酵

ほぼ同様な結果を得る事ができた。現在, NEDO 補助金で鶏糞を対象に事業化を急いでいる。

4.2. 脱水余剰汚泥を用いた乾式アンモニア発酵の最適化

アンモニア発酵を最適化するために, まずは, バイアルレベルで SRT (処理汚泥の滞留時間=処理時間) の検討を行った。大洲汚泥:宮島汚泥を 1:1 の比率で混合し, 55°C で培養を行い, 10 日後に全汚泥を半量引き抜き, 宮島汚泥を半量添加し, SRT を 2 日, 6 日, 10 日に設定し, SRT の半日で全汚泥を半量引き抜き, 宮島汚泥を半量添加 (pH7~8 に調整) の繰り返しを行った。さらに同様の操作を SRT2 日の定常状態のサンプルを使用して SRT1.33 日で行った。その結果を図 10 に示す。

その結果, 1) SRT1.33 日でもアンモニア生成菌の wash out は起こらず, 連続的にアンモニアが生成された, 2) 汚泥 TN に対するアンモニアの変換率は負荷に関わらず約 60%と一定であった, 3) アンモニア生成量は SRT

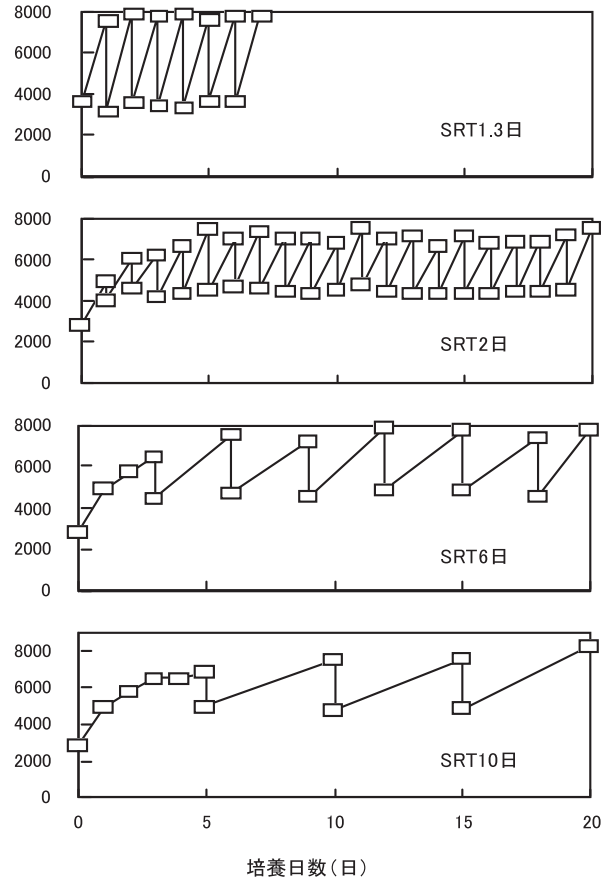


図 10. 宮島汚泥の連続アンモニア発酵

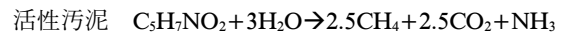
をあげて負荷を下げても, ほぼ 8000 mg-N/kg-ww と一定であった。

4.3. アンモニアのエネルギー利用

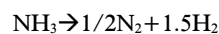
本システムが実施できれば, 環境浄化, 廃棄物のリサイクル以外にも二酸化炭素発生抑制, エネルギー(メタン)生成に加えてアンモニア生成があり, その波及効果は多大である。アンモニアについて考察したい。液化アンモニアの水素体積密度は, 液化水素より 45% も大きい。分子中に水素を 17.65% 含む。常温で容易に液化する (20°C で 0.857 MPa (約 8.5 気圧) で液化)。分解で水素と窒素のみ発生 (CO₂ の排出ゼロ)。全世界で第 2 位年間生産量 (1 億 5 千万トン (日本 150 万トン))。表 2 より水素製造面ではメタン改質よりエネルギー投入が少なく済む。つまり, アンモニアは輸送・貯蔵が容易な水素源 (エネルギー源) といえる。それゆえ, 国内では将来のエネルギー源になると見込んで住友商事が力をいれて開発している。

汚泥からのアンモニア・水素生産は下記の量論となる。

アンモニア生産:



アンモニアからの水素生産 (アンモニア分解):



実際, アメリカでは, ZAP 社 (Zero Air Pollution) と

表 1. 各種化合物の水素変換の自由エネルギー変化

反応	自由エネルギー変化 (KJ/reaction) (KJ/H ₂)
H ₂ O → H ₂ +1/2O ₂	+237 (237 KJ/H ₂)
CH ₄ +2H ₂ O → 4H ₂ +CO ₂	+136 (34 KJ/H ₂)
NH ₃ → 3/2H ₂ +1/2N ₂	+40.0 (27 KJ/H ₂)
CH ₃ OH+H ₂ O → 3H ₂ +CO ₂	+23.5 (7.7 KJ/H ₂)

表 2. 代替エネルギー候補の特徴

燃料候補	特徴・課題	評価
バイオエタノール	循環可能, 供給能力 (食料と競合)	△
バイオディーゼル	循環可能, 供給能力	△
水素	輸送・貯蔵のインフラ構築が悲観的	△
過酸化水素	爆発性	×
ヒドラジン	発ガン性	×
アンモニア	炭酸ガス排出ゼロ, 液化容易, 劇物	○

Apollo Energy System 社がアンモニア分解による燃料電池用水素製造技術を開発し、水素燃料電池車へ適用し、実証試験にも成功している。国内でも工学院大学工学部の雑賀高教授らの研究グループが、液化アンモニアを燃料とした「燃料電池自動車」を開発した。アンモニアから取り出した水素を酸素と化学反応させ、発生した電気を動力とする仕組み。約 1 リットルのアンモニア燃料で連続 75 分間の走行能力があるとしている (FujiSankei Business i. 2007/2/16)。

一方、国内発生之余剰汚泥を本システムで処理したとすると、最大 25 万 6 千トンのアンモニアが見込め、これは、国内の全アンモニア生産の 15% 相当であり、アンモニア肥料では全生産量を賄うことが可能である。こ

の事は逆に水素生産の観点から考察するとアンモニア生産に要した 38 万 4 千トンの水素消費を抑えた事にもなり、水素の有効利用にも繋がる。

文 献

- 1) Machman, M.A., Y. Furutani, Y. Nakashimada, and N. Nishio. 1997. Enhanced hydrogen production in altered mixed acid fermentation of glucose by *Enterobacter aerogenes*. J. Ferment. Bioeng. 83: 358-363.
- 2) Machman, M.A., Y. Nakashimada, T. Kakizono, and N. Nishio. 1998. Hydrogen production with high yield and high evolution rate by self-flocculated cells of *Enterobacter aerogenes* in a packed-bed reactor. Appl. Microbiol. Biotechnol. 49: 450-454.
- 3) 中島田豊, 西尾尚道. 2003. 食品廃棄物のメタン発酵及び水素・メタン二段発酵. FFI ジャーナル, 208 : 703-708.
- 4) Nishio, N., and Y. Nakashimada. 2007. Recent development of anaerobic digestion processes for energy recovery from wastes. J. Biosci. Bioeng. 103: 105-112.
- 5) 西尾尚道. 2008. 嫌気微生物による有用物質生産と環境浄化・エネルギー回収への応用. 生物工学会誌, 86 : 2-11.
- 6) Nakashimada, Y., M.A. Rachman, T. Kakizono, and N. Nishio. 2002. Hydrogen production of *Enterobacter aerogenes* altered by extracellular and intracellular redox states. Int. J. Hydrogen Energy 27: 1399-1405.
- 7) Lettinga, G., van Velsen, A.F.M., Hobma, S.W., de Zeeuw, W., and Klapwijk, A. 1980. Use of the upflow sludge blanket (usb) concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. Biotechnol. Bioeng. 22: 699-734.
- 8) Ito, T., Y. Nakashimada, K. Senba, T. Matsui, and N. Nishio. 2005. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. J. Biosci. Bioeng. 100: 260-265.
- 9) 西尾尚道, 中島田豊. 2007. 資源循環型産業・社会構築に向けて一乾式アンモニア・メタン発酵の活用一. 生物工学会誌 85 : 171-173.
- 10) Y. Nakashimada, Y. Ohshima, H. Minami, H. Yabu, Y. Namba, and N. Nishio. 2008. Ammonia-methane two-stage anaerobic digestion of dehydrated waste-activated sludge. Appl. Microbiol. Biotechnol. 79: 1061-1069.